

0-779021

На правах рукописи



**ЗИЯТДИНОВА ЛИЛИЯ РАШИТОВНА**

**ПОГЛОЩЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ИЗ ДЫМОВЫХ  
ГАЗОВ В ПОЛЫХ ВИХРЕВЫХ АППАРАТАХ**

**05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Казань 2009**

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Николаев Андрей Николаевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Лаптев Анатолий Григорьевич

доктор технических наук, профессор  
Клинов Александр Вячеславович

Ведущая организация: Энгельский технологический институт (филиал)  
Саратовского государственного технического  
университета

Защита диссертации состоится « 23 » октября 2009 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.06 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68 (зал заседаний учёного совета), А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан «21» сентября 2009 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
доктор технических наук,  
профессор



НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000641866

С.И. Поникаров

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время остро стоит проблема техногенных выбросов в атмосферу парниковых газов (метана, закиси азота, диоксида углерода), основная доля которых приходится на  $\text{CO}_2$ , что может послужить причиной серьезных изменений климата. Темпы прироста концентрации диоксида углерода в атмосфере в последнее время увеличиваются в геометрической прогрессии. Основным источником техногенного поступления диоксида углерода в атмосферу являются дымовые газы, образующиеся при сжигании топлива в промышленном производстве. Основным путем решения проблемы является улавливание диоксида углерода из дымовых и промышленных газов с последующей его переработкой или захоронением.

Существует широкий диапазон способов эффективного выделения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов, но учитывая их значительные объемы, наиболее выгодным является использование аминной очистки. В связи с этим, в подавляющем большинстве существующих в России и за рубежом установок улавливания  $\text{CO}_2$  применяется хемосорбция его из газов этаноламинами (в большинстве случаев моноэтаноламин). В качестве абсорберов, как правило, применяется традиционное оборудование барботажного и насадочного типов. Однако такое абсорбционное оборудование допускает устойчивую работу только при низких скоростях газовой фазы, обычно не превышающих 2 – 2,5 м/с, что при очистке больших объемов дымовых газов обуславливает либо большие габаритные размеры аппаратов, сложность их монтажа и транспортировки, снижение эффективности из-за неравномерности распределения фаз в их поперечном сечении, либо приводит к необходимости использования большого количества параллельно работающих аппаратов.

Указанных проблем можно избежать при использовании полых аппаратов вихревого типа, которые устойчиво работают при скоростях газа до 30 м/с, имеют малые габаритные размеры. Аппараты такого типа могут быть применены также для охлаждения газов перед очисткой. Однако их применение для поглощения диоксида углерода из газов и охлаждения последних сдерживается отсутствием надежных научно-обоснованных методик расчета.

Работа выполнялась в рамках гранта РФФИ "Исследование и моделирование гидродинамики и тепломассообмена в двухфазных и газожидкостных закрученных потоках" (проект № 05-08-50125, 2005-2007 гг.) и государственного контракта № 02.516.11.6040 "Разработка технологических способов выделения  $\text{CO}_2$  из генераторного газа газификационных установок, предназначенных для энерготехнологической переработки угля, с применением прямоточных аппаратов вихревого типа с последующей утилизацией или захоронением" в рамках федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы".

**Цель работы и основные задачи исследования.** Цель работы заключалась в теоретическом и экспериментальном исследовании процессов тепло- и массообмена в полых вихревых аппаратах при поглощении диоксида углерода из дымовых газов и охлаждении газов перед очисткой, а также создании на их основе научно-обоснованных методов расчета вихревых охладителей и абсорберов.

В непосредственные задачи исследования входило:

- Разработка математического описания массообмена в полном вихревом абсор-

бере при поглощении диоксида углерода из дымовых газов;

- Численное и экспериментальное исследования процесса поглощения диоксида углерода из дымовых газов в полном вихревом абсорбере;
- Разработка математического описания тепло- и массообмена в полном вихревом аппарате при охлаждении высокотемпературных газов;
- Численное исследование процесса охлаждения высокотемпературных газов в полном вихревом аппарате;
- Разработка принципиальной технологической схемы выделения диоксида углерода из дымовых газов с применением оборудования вихревого типа и выявление направлений использования выделенного углекислого газа.

**Научная новизна работы.** Разработано математическое описание процессов тепло- и массообмена при поглощении диоксида углерода водным раствором моноэтаноламина и охлаждении высокотемпературных дымовых газов в полых вихревых аппаратах. В результате численных исследований определены зависимости эффективности вихревых абсорбера и охладителя от технологических и конструктивных параметров. В результате проведенных численных расчетов движения испаряющихся капель в закрученном потоке газа получены данные о траекториях, скоростях и степенях испарения капель различного диаметра в полых вихревых аппаратах. Экспериментальным путем определены закономерности поглощения  $\text{CO}_2$  водным раствором моноэтаноламина в вихревых аппаратах при изменении начальных содержаний диоксида углерода в газовой и жидкой фазах при различных степенях орошения.

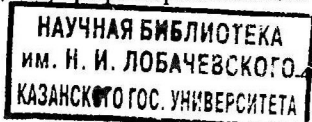
**Достоверность** полученных результатов диссертации подтверждается использованием фундаментальных законов гидродинамики, тепло- и массообмена и общепринятых методов экспериментального исследования, а также хорошим совпадением полученных в работе расчетных и экспериментальных данных.

**Практическое значение работы.** Обоснована целесообразность использования полых вихревых аппаратов для поглощения диоксида углерода методом хемосорбции из дымовых газов и охлаждения газов при подготовке их к очистке. Предложена схема выделения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов с применением полых вихревых аппаратов. Получен патент на полезную модель аппарата для контактирования сред. Пакет прикладных программ расчета процессов хемосорбции и охлаждения газов путем контакта их с распыленной жидкостью в полых вихревых аппаратах принят к внедрению ОАО «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья» (ВНИИУС).

**На защиту выносятся:**

- Математические описания процессов поглощения диоксида углерода из дымовых газов и охлаждения высокотемпературных газов в полном вихревом аппарате;
- Результаты численного исследования эффективности полого вихревого аппарата при поглощении диоксида углерода из дымовых газов и охлаждении высокотемпературных газов;
- Результаты экспериментального исследования эффективности полого вихревого аппарата при поглощении диоксида углерода из газовой смеси.

**Личное участие.** Все результаты работы получены лично автором под руководством д.т.н., профессора Николаева А.Н.





**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на международных и общероссийских конференциях, в том числе: XX Международной научной конференции "Математические методы в технике и технологиях" (Ярославль, 2007); Общероссийской конференции молодых ученых с международным участием "Пищевые технологии" (Казань, 2006); VIII Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием "Пищевые технологии" (Казань, 2007); XXI Международной научной конференции "Математические методы в технике и технологиях ММТТ-21" (Саратов, 2008); Пятой международной научно-практической конференции "Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности" (Санкт-Петербург, 2008); Международной научной студенческой конференции по естественнонаучным и техническим дисциплинам "Научному прогрессу – творчество молодых" (Йошкар-Ола, 2008).

**Публикация работы.** По теме диссертационной работы опубликовано 1 научная статья, 6 докладов в трудах конференций, 2 депонированные работы.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, содержащих основные результаты исследования, выводов по работе и списка литературы, составляющего 273 источника. Работа изложена на 159 страницах, содержит 44 рисунка и 4 таблицы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована необходимость выделения диоксида углерода из газовых выбросов промышленных предприятий, а также актуальность применения для этих целей оборудования, обладающего высокой пропускной способностью по газу, определены цель и основные задачи исследования.

В первой главе представлен обзор методов выделения диоксида углерода из технологических и дымовых газов предприятий, приведена сравнительная характеристика применяемых поглотителей углекислого газа и известных технологических схем очистки газов от кислых компонентов, методов охлаждения высокотемпературных газов, а также дано описание вариантов конструкций вихревых аппаратов.

Анализ известных конструкций вихревых аппаратов показал, что наиболее перспективными аппаратами для поглощения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов являются полые аппараты с нисходящим потоком газа и жидкости, использующие для закрутки потока тангенциально-лопаточные завихрители (рис.1). Указывается, что подобный аппарат может быть успешно применен для контактного охлаждения газов распыленной водой при подготовке газов к очистке.

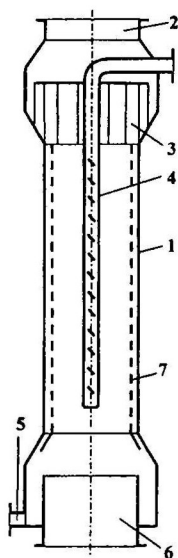


Рис.1. Полый вихревой аппарат.

1 – корпус; 2 – штуцер для входа газа; 3 – тангенциально-лопаточный завихритель газа; 4 – ороситель; 5 – штуцер для выхода жидкости; 6 – штуцер для выхода газа; 7 – сепарационная сетка.

В полом вихревом аппарате высокоскоростной поток газа, проходя через завихритель 3 приобретает вращательно-поступательное движение. Жидкость, поступающая в аппарат через ороситель 4, представляющий собой коаксиальную перфорированную трубу, дробится потоком газа на капли с образованием объемного факела распыла, заполняющего всю внутреннюю область аппарата. Под действием центробежной силы капли жидкости двигаются к периферии аппарата и осаждаются на его стенке 1, образуя жидкую пленку, которая в свою очередь, стекает по стенке и выводится в нижней части аппарата. В полом вихревом аппарате осуществляется перекрестное взаимодействие капель распыленной жидкости с газом, тогда как пленка жидкости и газ контактируют в режиме прямотока. В отдельных случаях необходимо осуществлять полный или частичный отвод пленки жидкости из рабочей зоны аппарата, для чего применяется сепарационная сетка 7 в виде перфорированного цилиндра, устанавливаемая в аппарате с зазором относительно корпуса.

Вторая глава посвящена созданию математического описания и численному исследованию процесса поглощения диоксида углерода из дымовых газов водным раствором моноэтаноламина в полом вихревом аппарате.

Высокая интенсивность турбулентности потока газа при высоких скоростях его движения и малая величина отношения диаметров аппаратов к их длине позволяют принять при расчете полное перемешивание газа в поперечном сечении аппарата и считать концентрацию содержащегося в газе  $\text{CO}_2$  постоянной по поперечному сечению аппарата. Кроме того, считалось, что смещение капель вдоль оси аппарата мало, и капли перемещаются лишь в радиальном и тангенциальном направлении. Схема движения потоков в полом вихревом аппарате представлена на рисунке 2.

Если выделить в контактной зоне аппарата элемент объема с высотой  $dz$  и с поперечным сечением, равным поперечному сечению рабочей зоны аппарата, и ввести безразмерную продольную координату  $\xi = z/H$ , то количества жидкости, поступающей из оросителя в выделенный элемент и отводимой из рабочей зоны аппарата через сепарационную сетку, составят соответственно

$$dL = L_0 l(\xi) d\xi, \quad dL' = L_0 l'(\xi) d\xi, \quad (1)$$

где  $l(\xi)$  и  $l'(\xi)$  – функции распределения вытекающей из оросителя жидкости и

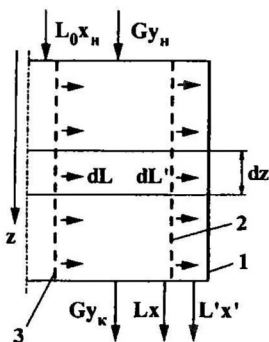
жидкости, отводимой из рабочей зоны по высоте аппарата. В случае равномерного распределения подводимой жидкости по высоте  $l(\xi) = 1$ .

Материальный баланс по диоксиду углерода для выделенного элемента с учетом продольного перемешивания газа можно представить в виде

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2 y}{d\xi^2} - \frac{dy}{d\xi} = \frac{dM_k}{Gd\xi} + \frac{dM_n}{Gd\xi}. \quad (2)$$

Рис. 2. Схема движения потоков в полом вихревом аппарате.

1 – корпус; 2 – сепарационная сетка; 3 – ороситель.



Анализ значений критерия Пекле при рабочих режимах работы полого вихревого аппарата показал, что первым членом в уравнении (2) можно пренебречь.

Количество вещества, переходящее через поверхность капель в выделенном элементе контактной зоны можно определить из выражения

$$dM_k = L_0 l(\xi) d\xi \int_a (x_d - x_n) v_r(a) da \text{ или } \frac{dM_k}{G d\xi} = \frac{L_0 l(\xi)}{G} \int_a (x_d - x_n) v_r(a) da. \quad (3)$$

Значения концентраций капель различного диаметра  $x_d$  могут быть определены в результате численного решения системы уравнений движения капель в закрученном потоке газа

$$\begin{aligned} \frac{dU_r}{d\tau} &= \frac{U_\varphi^2}{r} + \frac{\rho_z}{\rho_{ж}} \frac{3}{4} c_a \frac{U_{отн}}{a} (W_r - U_r); \quad \frac{dU_\varphi}{d\tau} = -\frac{U_\varphi U_r}{r} + \frac{\rho_z}{\rho_{ж}} \frac{3}{4} c_a \frac{U_{отн}}{a} (W_\varphi - U_\varphi); \\ \frac{dU_z}{d\tau} &= g + \frac{\rho_z}{\rho_{ж}} \frac{3}{4} c_a \frac{U_{отн}}{a} (W_z - U_z); \quad \frac{dr}{d\tau} = U_r; \quad \frac{d\varphi}{d\tau} = \frac{U_\varphi}{r}; \quad \frac{dz}{d\tau} = U_z, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $U_{отн} = \sqrt{(W_r - U_r)^2 + (W_\varphi - U_\varphi)^2 + (W_z - U_z)^2}$ , совместно с уравнением массопередачи для капель

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{6}{a} K_x^* [x^*(y) - x]. \quad (5)$$

Особенность процесса поглощения  $\text{CO}_2$  этаноламинами заключается в том, что коэффициент равновесия  $m$  является функцией не только температуры, как при физической абсорбции, но и концентрации в жидкой фазе  $x$ , и изменяет свое значение по мере насыщения жидкости в различных геометрических точках аппарата.

Выделим в пристенной пленке жидкости кольцевой элемент с высотой  $d\xi$  и с поперечным сечением равным поперечному сечению пленки. Материальный баланс для выделенного элемента запишется в виде

$$Lx + dM_n + \bar{x}_d dL = dL' x' + (L + dL - dL')(x + dx), \quad (6)$$

или после пренебрежения членами второго порядка малости

$$dM_n = Ldx + (x - \bar{x}_d) dL. \quad (7)$$

Удобно воспользоваться функцией распределения пленки по высоте аппарата

$$p(\xi) = \frac{L}{L_0} = \int_0^\xi [l(\xi) - l'(\xi)] d\xi. \quad (8)$$

При работе аппарата без отвода жидкости из зоны контакта и при  $l(\xi) = 1 - p(\xi) = \xi$ . После подстановки (1) и (8), (7) преобразуется к виду

$$\frac{dM_n}{G d\xi} = \frac{L_0 p(\xi)}{G} \frac{dx}{d\xi} + (x - \bar{x}_d) \frac{L_0 l(\xi)}{G}. \quad (9)$$

Уравнение массопередачи через поверхность пленки можно записать как

$$\frac{dM_n}{G d\xi} = N_y [y - y^*(x)], \quad (10)$$

где  $N_y = K_y^n F / G$  – число единиц переноса для пленки.

Пренебрегая продольным перемешиванием в уравнении (2) и приравняв выражения (9) и (10) можно получить систему уравнений для расчета изменения концентраций  $\text{CO}_2$  в газе и пленке жидкости по высоте вихревого аппарата

$$\frac{dy}{d\xi} = -\frac{L_0}{G} I(\xi) \int_a v_r(a) (x_d - x_n) da - N_y (y - mx), \quad (11)$$

$$\frac{dx}{d\xi} = \frac{N_y}{p(\xi)} \frac{G}{L_0} (y - mx) - \frac{I(\xi)}{p(\xi)} \left( x - \int_a v_r(a) x_d da \right).$$

Граничные условия имеют вид

$$\xi = 0, \quad y = y_n, \quad x = \int_a v_r(a) x_d da. \quad (12)$$

Расчеты эффективности полых вихревых аппаратов проводились на примере поглощения  $\text{CO}_2$  из газов водным раствором моноэтаноламина с концентрацией поглотителя  $2,5 \text{ кмоль/м}^3$ . Эффективности массопереноса определялись по зависимостям

$$E_y = \frac{y_n - y_k}{y_n - y^*(x_n)}, \quad E_x = \frac{x_k - x_n}{x^*(y_n) - x_n}. \quad (13)$$

В расчетах принималось атмосферное давление, а температура составляла  $50^\circ\text{C}$ . В расчетах изменялись начальные концентрации диоксида углерода в газе,  $y_n$ , в пределах  $0,1 - 0,3 \text{ кг/м}^3$ , начальная степень карбонизации регенерированного раствора МЭА,  $\alpha$ , поступающего на очистку – от  $0,1$  до  $0,2$ , соотношения массовых расходов жидкости и газа, поступающих в аппарат,  $L_m / G_m$ , – в диапазоне  $1,0 - 2,0$ , скорость газа,  $W_{cp}$ , – в диапазоне  $10 - 30 \text{ м/с}$ . Расчеты проводились для аппаратов различного диаметра от  $0,1$  до  $1 \text{ м}$ . Во всех случаях коэффициент крутки тангенциально-лопаточного завихрителя принимался равным  $2$ , а высота рабочей зоны аппарата составляла  $10$  внутренних диаметров.

Коэффициенты массоотдачи со стороны газовой фазы для капель определялись по уравнению Фреслингга

$$Sh_r = 2 + 0,6 \cdot Re^{1/2} Sc^{1/3}, \quad (14)$$

а для пленки жидкости – по аналогии Кольборна

$$\frac{Sh_z}{Re_z Sc_z} = \frac{\beta_y}{W} = \frac{\tau_0}{\rho_z W^2} Sc_z^{-2/3} = \frac{f}{2} Sc_z^{-2/3}. \quad (15)$$

Коэффициенты массоотдачи со стороны жидкой фазы с учетом химической реакции определялись как произведение коэффициента массоотдачи в случае физической абсорбции и коэффициента ускорения массоотдачи

$$\beta_{ж'} = \kappa \cdot \beta_{ж}. \quad (16)$$

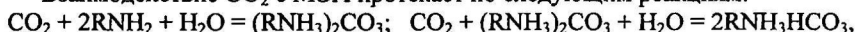
Массоотдача при физической абсорбции для капель определялась по урав-

нению Хигби

$$\bar{\beta}_{ж} = 2 \sqrt{\frac{D_{ж}}{\pi \tau}}, \quad (17)$$

а для пленки оценивалась по литературным данным.

Взаимодействие  $\text{CO}_2$  с МЭА протекает по следующим реакциям:



где R – группа  $\text{ONCH}_2\text{CH}_2$ .

Молекула МЭА содержит две полярные функциональные группы – гидроксильную и аминогруппу, которые определяют два пути взаимодействия МЭА и  $\text{CO}_2$ . При небольших степенях карбонизации ( $\alpha < 0,5$  кмоль/кмоль) преимущественно протекает первая реакция с образованием карбамата моноэтаноламина, когда на 1 моль  $\text{CO}_2$  расходуется 2 моля МЭА. При  $\alpha > 0,5$  протекает вторая реакция, когда  $\text{CO}_2$  реагирует с гидроксильной группой, но скорость этой реакции значительно меньше. Малое время контакта газа и жидкости в аппаратах вихревого типа приводит к тому, что вторая реакция не будет оказывать существенного влияния на процесс.

Первая реакция является необратимой реакцией, имеющей первый порядок по поглощаемому веществу и поглотителю. В этом случае коэффициент ускорения массоотдачи в жидкой фазе может быть определен по выражению

$$\kappa = \frac{2(M\sqrt{\theta} + 1)}{1 + \sqrt{1 + 4(M\sqrt{\theta} / R)^2}}, \quad (18)$$

где R – кинетический, M – стехиометрический,  $\theta$  – диффузионный параметры.

Коэффициент равновесия определялся по известному выражению для парциального давления  $\text{CO}_2$  над раствором МЭА с концентрацией 2,5 кмоль/м<sup>3</sup>

$$\lg p_{\text{CO}_2} = -0,5 + 6,1\alpha - \frac{1}{300\alpha^{3/2}} + \frac{22,5 - 6,0577\alpha^2 - 134,81\alpha^4 + 188,16\alpha^6}{4,575} (2,8 - (10^3 / T)), \quad (19)$$

где  $\alpha$  – степень карбонизации раствора.

Расчеты выполнялись для двух случаев организации контакта фаз. В первом случае (без отвода пристенной пленки жидкости их зоны контакта) массообмен осуществляется между закрученным потоком газа и, одновременно, каплями распыленной в поток газа жидкости и пристенной закрученной пленкой жидкости. Во втором случае (полный отвод пленки за сепарационную сетку) считалось, что газ контактирует только с каплями жидкости, а пленка жидкости отсутствует. Основные результаты расчетов представлены на рис.3 и 5.

При полном отводе пленки жидкости из зоны контакта эффективность увеличивается как с увеличением соотношения массовых расходов жидкости и газа, так и диаметра аппарата, что объясняется большим временем пребывания капель в аппаратах большего диаметра и, следовательно, большей степенью насыщения их поглощаемым компонентом. Иная ситуация наблюдается в случае работы без отвода жидкой пленки, когда эффективность практически не зависит от диаметра аппарата. Это связано с тем, что жидкость в пленке насыщается до состояния, близкого к равновесному с газом, не достигнув нижнего конца зоны контакта.

По рис.3 можно оценить вклад капель и жидкой пленки в общий массоперенос в аппарате. Тогда как в аппаратах малого диаметра поглощение основного количества диоксида углерода происходит в пленку, в аппаратах большого диаметра (около 1 м) вклад пленки в общий массообмен незначителен. При дальнейшем увеличении диаметра аппарата эффективности поглощения диоксида углерода водным раствором моноэтаноламина в случаях отвода пленки из рабочей зоны аппарата и без отвода пленки практически не отличаются. В таких случаях пленку выгоднее отводить из зоны контакта с целью снижения аэродинамического сопротивления.

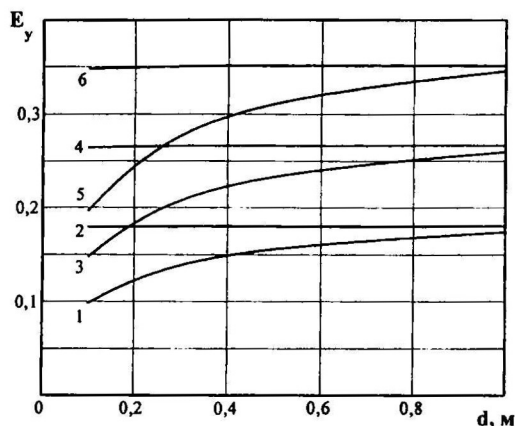


Рис. 3. Зависимость эффективности полого вихревого аппарата от его диаметра при разных соотношениях расходов жидкости и газа и при различных вариантах отвода жидкой пленки.

$W_{\text{ж}} = 30$  м/с;  $y_n = 0,3$  кг/м<sup>3</sup>;  $H/d=10$ ;  $\alpha = 0,15$ .  $L_m/G_m$ : 1,2 – 1,0; 3,4 – 1,5; 5,6 – 2,0. 1,3,5 – полный отвод пленки; 2,4,6 – без отвода пленки.

В третьей главе представлено описание экспериментальной установки, методики проведения опытов и результаты экспериментального исследования процесса поглощения диоксида углерода из воздуха водным раствором моноэтаноламина в полом вихревом аппарате.

Диапазоны изменения режимных параметров при проведении опытов соответствовали диапазонам при проведении численных исследований. Схема экспериментального стенда представлена на рис.4. В качестве массообменного устройства использовался полый вихревой аппарат с прямоточным нисходящим движением фаз и с распределенной по длине аппарата центральной подачей жидкости с диаметром 100 мм.

В процессе проведения опытов определялись концентрации диоксида углерода перед массообменным аппаратом и после него, а также концентрации  $\text{CO}_2$  в водном растворе моноэтаноламина до и после очистки. Определение содержания  $\text{CO}_2$  в водных растворах моноэтаноламина выполнялось по стандартной методике и основывалось на выделении  $\text{CO}_2$  из раствора при добавлении к нему избытка 50%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для определения содержания моноэтаноламина  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{NH}_2$  в растворе определяли стандартным методом титрования раствором кислоты. Высокий уровень значения концентрации углекислого газа в исходной газовой смеси позволил применить газоанализатор диоксида углерода ИГМ-014-3-22 для определения содержания  $\text{CO}_2$  в воздухе.

Исследование выполнялось для случая организации контакта фаз без отвода пристенной пленки жидкости их зоны контакта. Результаты исследования, представленные на рис.5 и 6, показали, что эффективность поглощения  $\text{CO}_2$  в полом вихревом аппарате практически линейно возрастает с увеличением нагрузки по жидкости (рис.6).

На рисунке 5 показано влияние на эффективность полого вихревого аппарата начальных концентраций диоксида углерода в газе и регенерированном абсорбенте. Как с увеличением концентрации  $\text{CO}_2$  в газо-воздушной смеси так и при увеличении степени карбонизации раствора поглотителя на входе в аппарат эффективность аппарата снижается, но степень снижения различна.

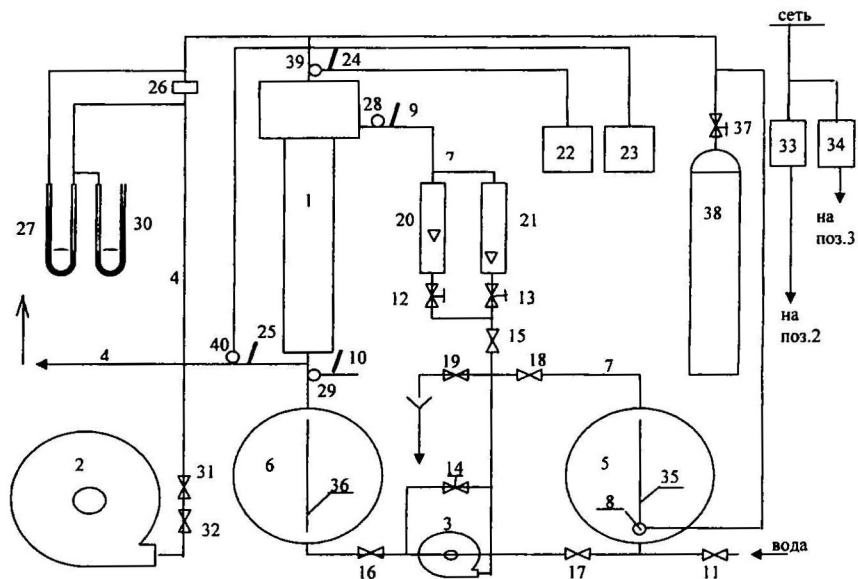


Рис.4. Схема экспериментальной установки.

1 – вихревой аппарат; 2 – вентилятор; 3 – насос; 4 – воздуховоды; 5 – емкость свежего поглотителя; 6 – емкость отработанного поглотителя; 7 – трубопроводы; 8 – барботер; 9,10, 24,25 – термометры; 11 – кран подачи воды; 12,13 – вентили регулирования расхода поглотителя; 14 – вентиль байпаса насоса; 15,16,17,18,19 – запорные краны; 20,21 – ротаметры; 22,23 – газоанализаторы; 26 – диафрагма; 27,30 – дифференциальные манометры; 28,29 – точки отбора проб поглотителя; 31 – заслонка; 32 – задвижка; 33 – магнитный пускатель вентилятора; 34 – тумблер включения насоса; 35,36 – водомерные стекла; 38 – баллон с сжиженным  $\text{CO}_2$ ; 37 – вентиль баллона; 39,40 – точки отбора проб газовой фазы.

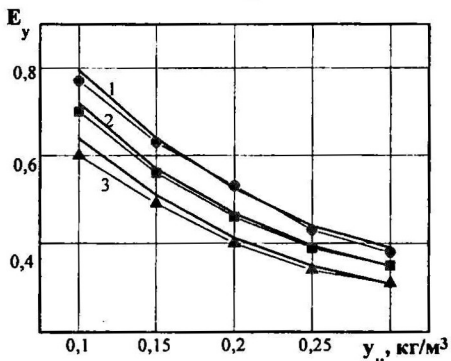


Рис. 5. Эффективность полого вихревого аппарата при различных степенях карбонизации раствора МЭА.

$W_{\text{вх}} = 30$  м/с;  $L_m/G_m = 2$ ;  $\alpha$ : 1 – 0,1; 2 – 0,15; 3 – 0,2 (сплошная линия – расчет; точки – эксперимент).

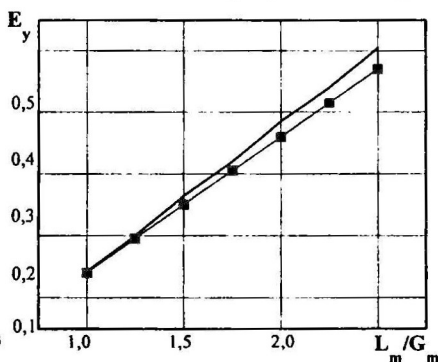


Рис. 6. Эффективность полого вихревого аппарата при различных соотношениях нагрузок по фазам.

$W_{\text{вх}} = 30$  м/с;  $y_n = 0,2$  кг/м<sup>3</sup>;  $\alpha = 0,15$ . (сплошная линия – расчет; точки – эксперимент).

Экспериментальные данные качественно и количественно повторяют закономерности, предсказанные ранее в процессе численного исследования, что доказывает адекватность разработанного математического описания.

Четвертая глава посвящена созданию математического описания и численному исследованию процесса охлаждения высокотемпературных газов распыленной водой при подготовке их к очистке. В главе также рассматривается движение испаряющихся капель в закрученном потоке газа.

Движение испаряющейся капли в цилиндрической системе координат описывалось системой уравнений, аналогичной (5), где в числе активных сил учитывалась реактивная сила Мешерского

$$F_M = \pm \left| \xi_p U_{отн} \frac{dm_k}{dt} \right|, \text{ где } \xi_p = \frac{b(0,833 + 0,263 Re^{0,5})}{(2 + 0,58 Re^{0,5}) Re^{0,5}}, \quad b = \frac{\lambda_n(t_s - t_z)}{Q \rho_n v_z}. \quad (20)$$

Система уравнений (4) была дополнена уравнением массоотдачи, выраженным через диаметр капли

$$da/d\tau = 2\beta_y (y_s - y) / \rho_{ж} \quad (21)$$

и решалась численно методом Рунге-Кутты. Физические свойства парогазовой смеси, обтекающей каплю рассчитывались при средней температуре теплового пограничного слоя вокруг капли  $t_m$  и средней концентрации водяного пара в диффузионном пограничном слое  $y_m$

$$t_m = (t + t_s) / 2, \quad y_m = (y + y_s) / 2. \quad (22)$$

Если пренебречь изменением температуры жидкости в капле и считать, что все тепло, поступающее к поверхности капли, затрачивается на испарение жидкости, то температуру на поверхности капли можно определить из условия динамического равновесия у поверхности капли

$$\beta_y r_s * (y_s - y) = \alpha(t - t_s). \quad (23)$$

Входящие в выражение (23) коэффициенты теплоотдачи и массоотдачи определялись из уравнения Фреслинга. В результате расчетов определялись траектории и скорости капель разного начального диаметра при различных параметрах закрученного потока и степень изменения объема капель за время их пребывания в зоне контакта с высокотемпературным газом, позволяющая получить сведения о суммарном количестве испарившейся с поверхности капель жидкости. Степень изменения объема капель представлялась как  $\delta^3$ , где  $\delta = a_k / a_n$ , а относительный объем испарившейся из капли жидкости определялся как  $1 - \delta^3$ .

На рисунках 7 и 8 представлены результаты расчета степени изменения объема капель при различных температурах газа и в аппаратах различного диаметра. Можно выявить некоторый предельный диаметр капель, ниже которого все капли полностью испаряются в аппарате. На рисунках этот диаметр соответствует точке пересечения кривых с осью ординат. С увеличением температуры газа величина  $\delta^3$  уменьшается, а предельный диаметр капель увеличивается, то же происходит в случае увеличения диаметра вихревого аппарата.

На основании теплового и материальных балансов для выделенного в полом вихревом аппарате элемента высотой  $d\xi$  получена система уравнений (24), позволяющая рассчитать изменение температуры и влагосодержания газа, расходы газа и жидкости в пристенной пленке по высоте аппарата.



$$\begin{aligned}\frac{dt}{d\xi} &= -\frac{\rho_{\text{ж}} L_0}{G} l(\xi) A_{\kappa} \int_a (1 - \delta^3) v_{\tau}(a) da - N_y (y_{ns} - y) A_m; \\ \frac{dy}{d\xi} &= \frac{\rho_{\text{ж}} L_0}{G} \left(1 - \frac{y}{\rho'}\right) l(\xi) \int_a (1 - \delta^3) v_{\tau}(a) da + N_y (y_{ns} - y) \left(1 - \frac{y}{\rho'}\right); \\ \frac{dG}{d\xi} &= \frac{dy}{d\xi} \frac{G}{(\rho' - y)}; \quad \frac{dp}{d\xi} = -\frac{G}{L_0} \frac{N_y (y_{ns} - y)}{\rho_{\text{ж}}} + l(\xi) \int_a \delta^3 v_{\tau}(a) da,\end{aligned}\quad (24)$$

где  $A = \frac{r_s^* + c_p (t - t_s)}{c_p \rho (1 - y / \rho') + c_p' y}$ ,  $\rho$  и  $\rho'$  – плотности абсолютно сухого воздуха и водяного пара.

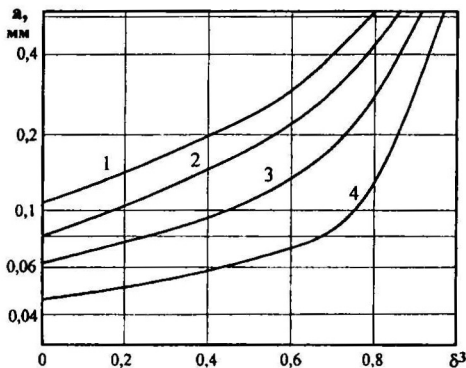


Рис.7. Степень испарения капель при различных температурах газа  
 $d = 500$  мм;  $A = 2,17$ ;  $W_{\text{ж}} = 30$  м/с;  $U_n = 1$  м/с;  $y = 0,1$  кг/м³;  $t$ , °C: 1 – 1000; 2 – 750; 3 – 500; 4 – 250.

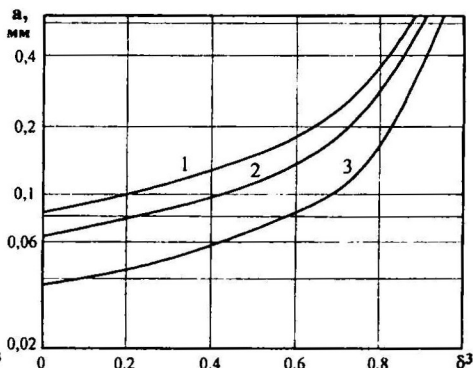


Рис.8. Степень испарения капель в аппаратах разного диаметра.  
 $t = 500$  °C;  $A = 2,17$ ;  $W_{\text{ж}} = 30$  м/с;  $U_n = 1$  м/с;  $y = 0,1$  кг/м³;  $d$ , мм: 1 – 800; 2 – 500; 3 – 200.

Система уравнений (24) решалась численно методом Рунге-Кутты. Коэффициенты массоотдачи от поверхности пленки жидкости определялись по аналогии Кольборна. Температура на поверхности пленки определялась из условия, аналогичного условию динамического равновесия на поверхности (23), где соотношение между коэффициентами теплоотдачи и массоотдачи на основании аналогии Кольборна может быть определено как

$$\frac{\beta_y}{\alpha} = \frac{1}{\rho_z c_p} \left( \frac{Sc}{Pr} \right)^{-2/3}. \quad (25)$$

Эффективность процесса охлаждения газа оценивалась отношением

$$E_T = (t_n - t_{\kappa}) / (t_n - t_{s\kappa}), \quad (26)$$

где  $t_{s\kappa}$  – температура мокрого термометра на выходе из аппарата.

На рис.9 и 10 представлены результаты расчетов эффективности процесса охлаждения газа испаряющейся водой. Увеличение эффективности процесса ох-

лаждения газа наблюдается при увеличении начальной температуры газа, диаметра аппарата и соотношений массовых расходов поступающих в аппарат жидкости и газа. Рассчитанные значения эффективностей охлаждения указывают на то, что для подготовки газов к поглощению диоксида углерода требуется многоступенчатое охлаждение в многосекционном аппарате или в цепочке последовательно соединенных полых вихревых аппаратов. Кроме того, может использоваться комбинация вихревого аппарата с поверхностным теплообменником (котлом-утилизатором).

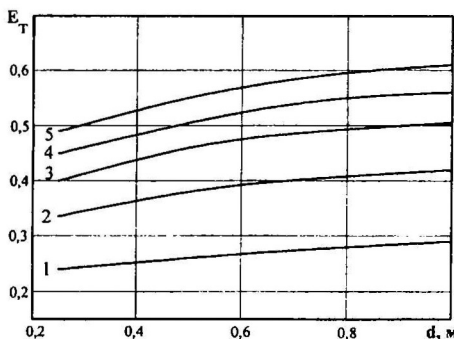


Рис. 9. Зависимость эффективности охлаждения газов от диаметра аппарата.  
 $t_n=500^\circ\text{C}$ ;  $X_n=0,2$  кг/кг;  $W_{ax}=30$  м/с;  $H/d=10$ ;  
 $L/G$ , кг/кг: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4; 5 – 5.

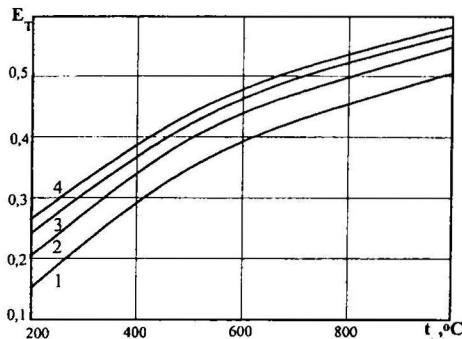


Рис. 10. Зависимость эффективности охлаждения газов от начальной температуры газа.  
 $W_{ax}=30$  м/с;  $X_n=0,2$  кг/кг;  $H/d=10$ ;  
 $L_m/G_m = 3$ ;  $d$ , м: 1–0,25; 2–0,5; 3–0,75; 4–1.

В пятой главе представлена принципиальная технологическая схема выделения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов (рис.11). Особенностью технологической схемы является использование многоступенчатых вихревых аппаратов в качестве абсорбера и охладителя газов перед их очисткой.

Для достижения требуемой степени поглощения диоксида углерода из дымовых газов необходимо применять многоступенчатый процесс в полых вихревых аппаратах. Такой процесс может быть организован как в последовательно соединенной цепочке вихревых аппаратов, так и в многосекционном вертикальном аппарате с распределенной подачей абсорбента. В обоих случаях в каждую секцию или аппарат подается регенерированный абсорбент из десорбера, а на выходе из каждой секции или аппарата отводится насыщенный абсорбент.

Суммарная эффективность процесса поглощения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов в многоступенчатом процессе может быть определена по известной зависимости

$$E_y = 1 - \prod_{i=1}^n (1 - E_{yi}), \quad (27)$$

где  $E_{yi}$  – эффективность  $i$  – го аппарата (секции).

На рис.12 представлены результаты расчетов эффективностей многоступенчатого поглощения при различных начальных содержаниях  $\text{CO}_2$  в дымовом газе. Расчеты показали, что в случае небольших содержаний диоксида углерода в газе (до  $0,15$  кг/м<sup>3</sup>) достаточно полное поглощение достигается при использовании

двух ступеней, тогда как при больших концентрациях углекислого газа необходимо использовать три ступени.

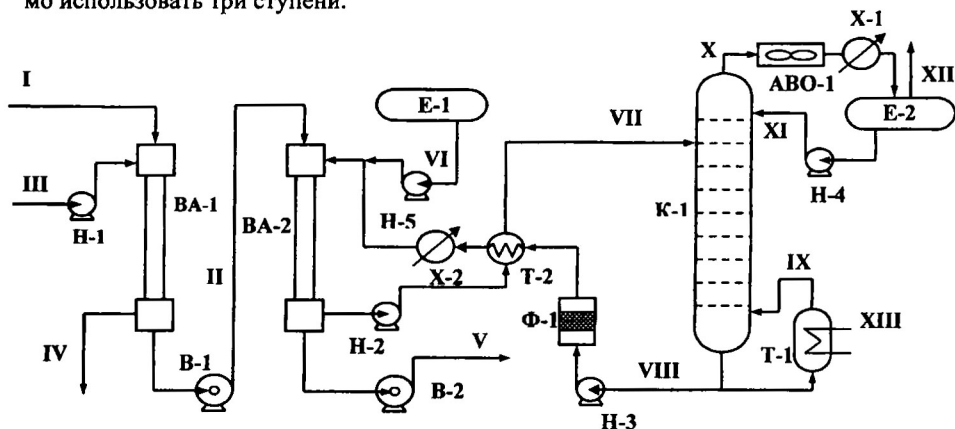


Рис.11. Принципиальная технологическая схема установки выделения диоксида углерода из дымовых газов.

I—дымовые газы; II—охлажденные дымовые газы; III—оборотная вода; IV—нагретая вода; V—очищенный газ в дымовую трубу; VI—свежий раствор МЭА; VII—насыщенный раствор МЭА; VIII—регенерированный раствор МЭА; IX—пар из кипятильника в низ десорбера; X—пар с верха десорбера; XI—флегма в десорбер; XII—концентрированный  $\text{CO}_2$ ; XIII—греющий пар. ВА — вихревой аппарат; Н — насос; В — вентиль; Х — водяной холодильник; Е — ёмкость; Ф — фильтр; Т — теплообменник; АВО — аппарат воздушного охлаждения; К — колонна-десорбер.

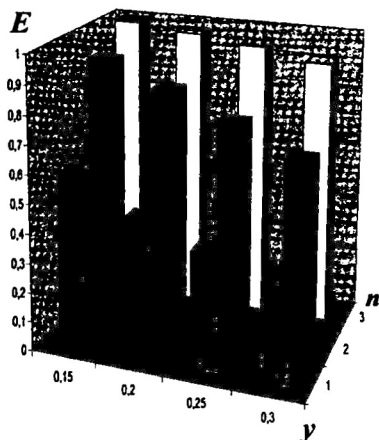


Рис. 12. Эффективность многоступенчатого поглощения  $\text{CO}_2$  из дымового газа в полых вихревых аппаратах.

Анализ литературных источников определил направления промышленного использования выделенного из дымовых газов диоксида углерода. Первое направ-

Для подтверждения целесообразности применения многоступенчатых полых вихревых аппаратов для поглощения диоксида углерода из дымовых газов проведено сравнение с базовым вариантом аппаратного оформления процесса, в качестве которого был выбран насадочный абсорбер со стальными кольцами Рашига размером 25 x 25 x 0,8 мм. Вихревой аппарат и насадочная колонна сравнивались при расходе газа 500000  $\text{м}^3$  и соотношении массовых расходов жидкости и газа 6,0. Расчеты показали, что при диаметрах аппаратов 1 м количество необходимых вихревых аппаратов составляет 7, а необходимых насадочных колонн — 71. При использовании аппаратов диаметром 2 м необходимое количество вихревых аппаратов — 2, а насадочных — 18. Вместе с тем сопротивление вихревого аппарата выше в 1,5 раз.

ление составляют способы непосредственного использования  $\text{CO}_2$  без химического превращения в промышленном производстве. К ним относятся закачка  $\text{CO}_2$  в выработанные и заброшенные угольные месторождения с целью снижения опасности взрывов, а также захоронение углекислого газа в истощенные нефтяные пласты с целью извлечения остаточной нефти.

Перечисленные способы промышленного использования диоксида углерода не исключают вторичного поступления его в атмосферу. В связи с этим наилучшими методами утилизации являются методы, предполагающие связывание  $\text{CO}_2$  в химические соединения и составляющие второе направление использования выделенного из техногенных выбросов диоксида углерода. В рамках этого направления диоксид углерода может служить сырьем в производствах метанола, карбамида, бикарбоната натрия (соды), углеаммикатных удобрений. Рассмотрены технологические аспекты перечисленных способов использования  $\text{CO}_2$ .

Кроме того, диоксид углерода может быть использован при электрохимической функционализации органических субстратов и в перспективных технологиях экологически безопасного получения пропиленкарбоната, получения газообразного топлива из  $\text{CO}_2$ .

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Сравнительный анализ различных способов поглощения диоксида углерода из газовых смесей и их аппаратурного исполнения выявил целесообразность использования для поглощения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов процесса хемосорбции водным раствором моноэтаноламина и аппаратов полого вихревого типа, обладающих высокой пропускной способностью по газовой фазе. Предложено также использовать полые вихревые аппараты для предварительного охлаждения газов перед их очисткой.
2. Разработано математическое описание процесса массообмена в полном вихревом аппарате для случая хемосорбции диоксида углерода из газовой смеси раствором моноэтаноламина. В результате численных исследований выявлены закономерности процесса хемосорбции  $\text{CO}_2$  в полном вихревом аппарате, определено влияние начальной концентрации диоксида углерода в газе, начальной степени карбонизации раствора, геометрических параметров аппарата на эффективность процесса, а также вклад объемного факела распыла и пристенной пленки жидкости в суммарный перенос массы в вихревом аппарате при различных диаметрах аппарата и степенях орошения. Исследования показали, что при диаметрах аппаратов более 1 м эффективности поглощения диоксида углерода водным раствором моноэтаноламина в случаях отвода пленки из рабочей зоны аппарата и без отвода пленки практически не отличаются.
3. На созданной автором экспериментальной установке проведена серия исследований поглощения диоксида углерода из газовой смеси водным раствором моноэтаноламина в полном вихревом аппарате. Исследования показали линейный характер увеличения эффективности поглощения с увеличением степени орошения аппарата. Получено также, что эффективность процесса снижается с увеличением как степени карбонизации раствора, так и начальной концентрации  $\text{CO}_2$  в газовой смеси.

4. Расчетным путем выявлены закономерности движения испаряющихся капель в закрученном потоке высокотемпературного газа, определены степени изменения диаметров капель различных размеров при их движении в полном вихревом аппарате. Разработано математическое описание процессов тепло- и массообмена в полном вихревом аппарате при охлаждении газов путем испарения распыленной воды. Численные исследования позволили получить зависимости эффективности полых вихревых охладителей от режимных и геометрических параметров аппаратов.
5. Предложена принципиальная технологическая схема выделения диоксида углерода из дымовых газов с применением в качестве абсорбера и охладителя газа многоступенчатых полых вихревых аппаратов. Определено необходимое количество ступеней полых вихревых аппаратов. При небольших содержаниях диоксида углерода в газе (до  $0,15 \text{ кг/м}^3$ ) достаточно полное поглощение достигается при использовании двух ступеней, тогда как при больших концентрациях углекислого газа необходимо использовать три ступени. Сопоставление варианта использования вихревых аппаратов в качестве абсорбера с базовым вариантом использования аппаратов насадочного типа показало явное преимущество первых.
6. Выявлены пути утилизации выделенного из дымовых газов  $\text{CO}_2$ . Анализ способов утилизации показал предпочтительность химического превращения диоксида углерода при получении важных продуктов химического производства: метанола, карбамида, соды, углеаммикатных удобрений.

#### Основные обозначения.

$a$  – диаметр капли;  $c_a$  – коэффициент лобового сопротивления капли;  $c_p$  – изобарная теплоемкость;  $D$  – коэффициент молекулярной диффузии;  $F$  – площадь;  $f$  – коэффициент Фаннинга;  $g$  – ускорение свободного падения;  $G$  – расход газа;  $H$  – высота рабочей зоны аппарата;  $K_x, K_y$  – коэффициенты массопередачи;  $L$  – расход жидкости;  $L_0$  – расход жидкости, поступающей в ороситель;  $m$  – константа равновесия;  $dM_x, dM_n$  – количество массы, передаваемой через поверхности капель и пленки;  $r, \varphi, z$  – цилиндрические координаты;  $r^*$  – удельная теплота парообразования;  $T$  – температура;  $U$  – скорость капель;  $W$  – скорость газа;  $x$  – концентрация в жидкой фазе;  $y$  – концентрация в газовой фазе;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи;  $\beta$  – коэффициент массоотдачи;  $\varepsilon$  – коэффициент продольного перемешивания;  $\lambda$  – теплопроводность;  $\nu$  – кинематический коэффициент вязкости;  $\nu_\tau(a)$  – объемная функция распределения капель по размерам;  $\rho$  – плотность;  $\tau$  – время;  $Sh$  – число Шервуда;  $Pr$  – число Прандтля;  $Sc$  – число Шмидта;  $Re$  – число Рейнольдса;  $Pe = (W \cdot H) / \varepsilon$  – число Пекле.

Индексы: нижние: г – газ; ж – жидкость; п – пар; к – конечный; н – начальный; х – выраженный через концентрацию жидкой фазы; у – выраженный через концентрацию газовой фазы; d – вблизи стенки аппарата; s – на поверхности капли; верхние: \* – равновесный; ' – для потока, выводимого за сепарационную сетку; к – для капель; п – для пленки.

#### По теме диссертации опубликованы следующие работы:

##### Научные статьи:

1. Зиятдинова, Л.Р. Очистка промышленных газовых выбросов от диоксида углерода в полых аппаратах вихревого типа / Л.Р. Зиятдинова, А.Н. Николаев // Экология и промышленность России. – 2009. – март. – С. 26-29.

2. Овчинников, А.А. Анализ способов выделения диоксида углерода из дымовых газов / А.А. Овчинников, Л.Р. Зиятдинова, А.Н. Николаев; / Казанский гос. технологич. ун-т. – Казань, 2008. – 44 с. – Библиогр.: с. 40-44. – Деп. ВИНТИ. 04.04.2008, № 285-В2008.
3. Докучаева, И.С. Утилизация диоксида углерода, выделенного из дымовых газов промышленных производств / И.С. Докучаева, Л.Р. Зиятдинова, Н.З. Дубкова, Л.А. Галиуллина; / Казанский гос. технологич. ун-т. – Казань, 2008. – 27 с. – Библиогр.: с. 24-27. – Деп. ВИНТИ. 27.02.2008, №171-В2008.

Материалы конференций и патенты:

4. Зиятдинова, Л.Р. Моделирование охлаждения высокотемпературных газов за счет испарения распыленной жидкости в вихревых аппаратах / Л.Р. Зиятдинова, А.Н. Николаев // Сб. трудов XX Международной научной конференции "Математические методы в технике и технологиях", Ярославль. – 2007. – Т.5. – С. 252-254.
5. Зиятдинова, Л.Р. Моделирование хемосорбции диоксида углерода из дымовых газов в полых вихревых аппаратах / Л.Р. Зиятдинова, А.Н. Николаев // Сб. трудов XXI Международной научной конференции "Математические методы в технике и технологиях ММТТ-21", Саратов. – 2008. – Т.3. – С. 287-290.
6. Зиятдинова Л.Р. Выделение диоксида углерода из дымовых газов промышленных предприятий в аппаратах вихревого типа / Л.Р. Зиятдинова, А.Н. Николаев // Сборник трудов Пятой международной научно-практической конференции "Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности", Санкт-Петербург. – 2008. – Т.12. – С.438-439.
7. Зиятдинова Л.Р., Николаев А.Н. Расчет коэффициента массоотдачи от пленки жидкости к потоку газа // Материалы Общероссийской конференции молодых ученых с международным участием "Пищевые технологии", Казань. – 2006. – С. 76-77.
8. Зиятдинова, Л.Р. Охлаждение высокотемпературных газовых выбросов путем контакта с распыленной жидкостью в полых вихревых аппаратах / Л.Р. Зиятдинова, А.Н. Николаев // Материалы VIII Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием "Пищевые технологии", Казань. – 2007. – С.170-171.
9. Хайрутдинова, Л.Ш. Расчет вихревых охладителей высокотемпературных газов при подготовке их к очистке / Л.Ш. Хайрутдинова, Л.Р. Зиятдинова // Сборник материалов Международной научной студенческой конференции по естественно-научным и техническим дисциплинам, Йошкар-Ола. – 2008. – С.152-153.
10. Патент РФ на полезную модель № 74577, МПК В01F 3/08. Аппарат для контактирования сред / Ю.Ф. Коротков, Л.Р. Зиятдинова, А.А. Овчинников, А.Н. Николаев; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Казанский гос. технологический ун-т». – № 2008102772/22; заявл. 15.01.2008; опубл. 10.07.2008. – Бюл. № 19.

Соискатель



Л.Р. Зиятдинова



$$C =$$